

PN - JP61079706 A 19860423

TI - PRODUCTION OF COPPER-COATED IRON POWDER

AB - PURPOSE: To obtain inexpensively copper-coated iron powder for powder metallurgy having excellent adhesiveness by dissolving the cuprous chloride obtd. by a reduction treatment of a waste etching soln. into a ferrous chloride soln. or salt soln. and coating copper on the surface of the iron powder by using the soln. prepd. in such a manner.

- CONSTITUTION: Metallic copper is added to the waste etching soln. consisting essentially of cupric chloride to reduce the cupric chloride to cuprous chloride. The cuprous chloride is dissolved in a ferrous chloride soln. or sodium chloride soln. The iron powder for powder metallurgy is dipped into such reaction liquid to coat the surface of the iron powder by the metallic copper. The soln. prepd. by dissolving the cuprous chloride into the soln. prepd. by adding metallic iron to the waste etching soln. consisting essentially of the ferric chloride to reduce the ferric chloride to the ferrous chloride is otherwise used as the reaction liquid. The filtrate contg. the ferrous chloride obtd. in the coating stage is reused.

I - B22F9/24

PA - TSURUMI SODA KK; others: 01

IN - UEHARA HIDEO; others: 01

ABD - 19860827

ABV - 010249

GR - M511

AP - JP19840202185 19840927

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-79706

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月23日

B 22 F 9/24

7518-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 銅被覆鉄粉の製造方法

⑮ 特 願 昭59-202184

⑯ 出 願 昭59(1984)9月27日

⑰ 発 明 者 上 原 英 夫 東京都品川区東大井4-3-5-14
⑰ 発 明 者 小 坂 昌 平 横浜市港北区篠原台町22-16
⑱ 出 願 人 鶴見曹達株式会社 横浜市鶴見区末広町1丁目7番地
⑱ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 幸田 全弘

明 細 書

1. 発明の名称

銅被覆鉄粉の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 塩化第一銅を、塩化第一鉄溶液又は／及び塩化ナトリウム溶液に溶解せしめてなる反応液に、粉末冶金用鉄粉を浸漬し、該粉末冶金用鉄粉の表面を金属銅により被覆することを特徴とする銅被覆鉄粉の製造方法。

(2) 前記粉末冶金用鉄粉の表面を金属銅により被覆する際に得られた塩化第一鉄含有濾液を、前記塩化第一鉄溶液の一部もしくは全部として使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の銅被覆鉄粉の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、粉末冶金用鉄粉の表面に銅を容易に被覆することができる粉末冶金用の銅被覆鉄粉の製造方法に関するものである。

(従来技術)

粉末冶金用の鉄-銅焼結合金用材料として従来より使用されている形態には合金粉、又は混合粉があげられる。

合金粉を焼結合金材料として使用する場合はアトマイズ法等により、鉄-銅合金粉を製造するために、粒子の均一性については優れているが、粒子の硬度が高いために成型性が悪いという欠点を有している。

また、混合粉を使用する場合には、均一な混合が技術的に難しく、粒子の大きさ並びに形状等に影響されて、粉末粒子が粗い程偏析を生じ易く、且つ焼結寸法のバラツキが増大する欠点がある。

これらの欠点を排除するために、種々の銅被覆鉄粉の製造方法が提案されている。

例えば、粉末冶金用鉄粉と金属銅、酸化銅又は還元性銅化合物の微粉を混合した後に還元性雰囲気中で加熱処理して、鉄粉表面上に金属銅微粒子を被覆する方法等があげられるが、均一な混合が必要であること、並びに加熱処理により被覆粒子の一部に合金化が進み、粒子の硬度が高くなるた

めに、圧縮性や成形性等に悪い影響を及ぼす。

また、銅原料としての金属銅、酸銅や還元性銅化合物の粒子と、鉄粉粒子との粒子径の選択と配合バランスの選定が難しく、その選定が不適であると鉄粒子と銅粒子との付着性が著しく低下する虞れがある。

また、湿式法として銅塩類水溶液中に鉄粉を浸漬してイオン化傾向の差で金属鉄と銅イオンを置換することにより、鉄粉表面上を金属銅で被覆する方法もあり、かかる銅塩類の水溶液として硫酸銅、塩化第二銅の使用を挙げることができる。

しかし、硫酸銅の使用は硫酸銅溶液中では2価の銅イオンと金属鉄との化学的な置換反応であるため、多量の金属鉄が水溶液中へ第一鉄イオンとして溶出する。それ故、鉄粉表面上に被覆した金属銅と当量の鉄粉を損失することになり、その鉄の溶出量だけ、製品のコスト高になる。また、鉄粉の形状を金属鉄の溶出により変化させることで焼結体の強度を著しく低下させる欠点もある。

さらに、塩化第二銅溶液を使用した場合には、

硫酸銅溶液を使用した場合と同様な問題点ももちろん考えられるが、鉄粉末表面上に均一な金属銅微粒子が被覆されるのではなく、不均一で且つ付着性の悪いデンドライト状にのびた銅が被覆されるため、従来の方法と比較して、製造された銅被覆鉄粉は流動性も悪く、また成形性、焼結体の機械的特性等を向上させることができない。

(発明が解決しようとする問題点)

前述の通り、合金粉、混合粉及び銅被覆鉄粉等の従来技術にはそれぞれ一長一短があるが、特に銅被覆鉄粉に関し、前記の硫酸銅や塩化第二銅溶液を使用した場合よりも金属鉄の溶出が少なく、且つ付着性の良い金属銅微粒子を鉄粉表面に均一に被覆することができれば、粉末冶金材料としての有用性を高めることができる。

この発明はかかる問題に取り組んで研究の結果完成されたものである。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、アトマイズ粉、還元粉等の粉末冶金用鉄粉を使用し、塩化第一鉄溶液又は/及び塩

化ナトリウム溶液に塩化第一銅を溶解せしめた反応液の中に粉末冶金用鉄粉を浸漬し、塩化第一銅を原料として化学的な置換方法によって金属銅微粒子を鉄粉表面に均一に被覆するものであり、より具体的には塩化第一銅を、塩化第一鉄溶液又は/及び塩化ナトリウム溶液に溶解せしめてなる反応液に、粉末冶金用鉄粉を浸漬して該粉末冶金用鉄粉の表面を金属銅により被覆することを特徴とする銅被覆鉄粉の製造方法である。

この発明において、銅原料となる塩化第一銅は水に対する溶解度が低く、難溶性であるため、塩化第一銅のみを水に分散しただけでは反応液として使用できない。

そこで塩化第一銅が塩化第一鉄溶液、塩化ナトリウム溶液等の塩素イオンを多量に含んでいる溶液中で錯塩を作って溶解する性質を利用し、これを反応液として、前述の塩化第二銅の単独溶液を反応液として用いた場合に生ずる鉄粉表面への不均一且つ付着性の悪いデンドライト状にのびた金属銅の被覆の生成を抑制せんとすることを主目的

としたものである。

かかる抑制効果に関し、塩化第一鉄、または塩化ナトリウムの濃度が低くなるほど、また反応温度が高くなるほどデンドライト状の銅付着物の割合が増す傾向を示す。従って、例えば反応液として錯塩を形成する塩化第一銅の入った塩化第一鉄溶液を使用するとき、反応液中の塩化第一鉄の濃度を10% (重量%; 以下同じ) 以上、特に15%以上とし、また塩化ナトリウム溶液を使用した場合の反応液中の塩化ナトリウム濃度を8%以上、特に10%以上とすることが好ましく、その反応温度は60℃以下、特に50℃以下で実施することが望ましい。

反応液中の塩化第一鉄濃度及び塩化ナトリウム濃度が前記の濃度以下の希薄状態で使用され、または反応温度が高温に過ぎるときは、鉄粒子表面へのデンドライト状の金属銅の付着が増す傾向にあり、これに伴って銅被覆鉄粉の見掛け密度や流動性も低下する傾向を生じる。

また、塩化第一銅の濃度としては、該塩化第一

銅が溶液中で錯塩を形成して溶解するための適当な濃度が選ばれ、これは銅被覆鉄粉の目標となる銅付着量より算出されるが、一方、反応液中に浸漬した鉄粉を十分な攪拌下において液と接触させて銅被覆を形成するための濃度として考慮され、これらより塩化第一鉄溶液、塩化ナトリウム溶液のいずれか、またはその両者を含む溶液に対して塩化第一銅 0.5~10%の範囲が好適と言える。

上記の様にして得た反応液を攪拌しながらその中に鉄粉を投入するか、または鉄粉中に反応液を加えて数十分程度の攪拌を行うことにより、イオン化傾向による化学的な置換反応を行わしめることができ、かくして置換反応を終了した液中より金属銅で被覆された鉄粉を分離し、残存する塩素イオンがなくなるまでよく水洗いし、分離、乾燥することにより目的とする銅被覆鉄粉を得ることができる。

この発明に使用する鉄粉としては、アトマイズ法、還元法、その他によって得た粉末状の金属鉄が使用される。

を製造することができる。

なお、この場合塩化第一鉄含有濾液の循環使用により、循環系内に塩化第一鉄の蓄積が生じるので、濾液の一部を系外に抜取つて実施することが望ましい。

(作用)

この発明方法は、既述のように塩化第一銅を塩化第一鉄溶液又は／及び塩化ナトリウム溶液に溶解せしめてなる反応液によって鉄粉表面に金属銅を被覆させるものであるが、本来難溶性の塩化第一銅が、塩化第一鉄溶液又は／及び塩化ナトリウム溶液中で錯塩を形成して溶解性を持ち、イオン化傾向の差によって鉄粉表面に金属銅として均一な被覆を形成することができるものである。

(実施例)

以下、実施例を掲げてこの発明を詳細に説明する。

(実施例1、2及び比較例1)

濃度34%の塩化第一鉄溶液中10ℓ中にそれぞれ塩化第一銅を680g(実施例1)、330g(実施例2

それら鉄粉の粒径には特に制限はなく、従来の粉末冶金用鉄粉として使用されている粒径のものが用いられる。

ここで、鉄粉表面に被覆する金属銅の量であるが、製品となる銅被覆鉄粉に対し、0.5~40%の範囲で金属銅を被覆することが望ましい。前記の被覆量が0.5%未満の場合には、焼結体としての製品の機械的な強度の向上が期待できず、また40%を越えると銅の置換反応で鉄表面に生ずる銅被膜が厚くなり、これに伴い鉄の溶出が減少し、銅の析出反応が起こりにくくなる傾向が生じ好ましくない。

さらに、この発明においては、粉末冶金用鉄粉を反応液中に浸漬して、該粉末冶金用鉄粉の表面に金属銅の被膜を形成するに際し該銅被覆鉄粉を反応液より濾過して得られた塩化第一鉄溶液を含む濾液を、前記塩化第一鉄溶液の一部もしくは全部として使用することができ、かかる塩化第一鉄の循環使用により濾液中の塩化第一鉄を再度有効に利用することもできるので、安価に銅被覆鉄粉

を加え、第1表中の反応液を調整し、該反応液中に従来のアトマイズ鉄粉(+100メッシュ1.9%、-325メッシュ40.3%)1.95Kgを投入し、鉄粉表面上に銅微粒子を付着させることにより銅被覆鉄粉2.1Kg(実施例1)、2.0Kg(実施例2)を得た。

比較例1としてアトマイズ鉄粉に市販の還元析出銅粉(-100メッシュ)を20%添加混合して得た混合粉の物性も第1表に併記する。

(以下余白)

なお、第1表において、各物性値はつぎの測定方法に拠った。

- 1) 見掛け密度 (g/cm^3): JIS Z 2504 (金属粉の見掛け密度試験方法) に準拠し真鍮製漏斗 (開角 60° 、オリフィス ($\phi = 2.54\text{mm}$ 、 $L = 3.2\text{mm}$) を使用し、粉末を円筒容器 (容量 $25 \pm 0.05\text{cc}$) に流し込み重量測定。
- 2) 流動度 ($\text{sec}/50\text{g}$): JIS Z 2502 (金属粉の流動度試験方法) に準拠し同上漏斗で粉末量 50g の流出時間を測定。
- 3) 粒度分布 - $350(\%)$: 粉末量 100g 、自動篩機で篩別、篩は Tyler 型で、 350メッシュ 篩下の $\%$ を求めた。

(参考例1、2及び比較参考例1)

実施例1、2で得た銅被覆鉄粉、及び比較例1で得た混合粉にアトマイズ鉄粉を所定量添加し、また黒鉛粉末 0.5% 、ステアリン酸亜鉛 0.75% を添加し、各配合比として、 $\text{Fe}-1.5\cdot\text{C}-0.5\cdot\text{C}-0.75\cdot\text{Znst}$ としたものを用いて、成形圧力 $7.0\text{t}/\text{cm}^2$ で直径 18mm のタブレット各3個作製し、圧

第1表

反応条件	実施例1	実施例2	比較例3
反応液中の塩化第一鉄 (%)	3.2	3.2	—
反応温度 ($^\circ\text{C}$)	3.0	3.0	—
塩化第一鉄 (%)	4.8	2.3	—
製品中の銅量 (%)	19.5	9.2	2.0
見掛け密度 (g/cm^3)	2.3	2.6	2.7
流動度 ($\text{sec}/50\text{g}$)	29.5	27.8	24.5
粒度分布 (-350メッシュ)	28.3	27.1	35.8

粉密度 (g/cm^3) ラトラ値 (%)、焼結体寸法変化率 (%) を測定した。これを第2表に示す。

(以下余白)

第2表

	組成	圧粉密度 (g/cm^3)	ラトラ値 (%)	焼結体寸法変化率 (%)
参考例1	$\text{Fe}-1.5\cdot\text{Cu}-0.5\cdot\text{C}-0.75\cdot\text{Znst}$	6.94	0.52	+0.04
参考例2	"	6.96	0.53	+0.02
比較参考例1	"	6.93	0.58	+0.15

なお、第2表において、各物性値はつぎの測定方法に拠った。

- 1) 圧粉密度 (g/cm³): JSPM 標準1-64(金属粉の圧縮性試験法)により、一定の条件下で金属粉を押型中で圧縮し、加圧終了後圧粉体を押型から抜き出して、次式により算出した圧粉体の密度である。

$$P = W / 0.785 \times D^2 \times H$$

P: 圧粉密度 (g/cm³)

D: 圧粉体の直径 (cm)

W: 圧粉体の重量 (g)

H: 圧粉体の高さ (cm)

- 2) ラトラ値: JSPM 標準4-64(金属圧粉体のラトラ試験法)により加圧成形した金属圧粉体の耐摩耗性及び先端安定性を測定する。

装置としてはフルイ目1190μをもつ青銅製網を張った円筒型の籠と、この籠を駆動回転するための電動機並びに試験回転を表示する試験回転表示装置よりなる。

2.0Kgを得た。

(実施例4)

実施例1において、鉄粉表面に銅微粒子を付着させる際に、該銅微粒子被覆鉄粉を反応液より濾過してえられた濃度35%の塩化第一鉄を含有する濾液10ℓを塩化第一鉄溶液として使用した以外は実施例1と同様に操作したところ、前記実施例1とほぼ同等の諸物性値を有する銅被覆鉄粉 2.0Kgを得ることができた。

(発明の効果)

この発明は塩化第一鉄溶液又は／及び食塩溶液中に塩化第一銅を溶解せしめた液を使用して鉄粉表面に銅被覆を施すことにより、鉄粉の溶出が少なくしかも銅の付着性に優れた銅被覆鉄粉を容易かつ廉価に得ることができ、かかる発明により得た製品を使用することにより圧縮性、成形性及び機械的性質等の各種の特性に優れた機械部品を得ることができる。

また、この発明においては粉末冶金用鉄粉の表面を金属銅で被覆する際に得られる塩化第一鉄含

試験方法としては同一圧力で成形した試験片を5個まとめて0.01/gのケタまで計ったのち、籠の中に入れ、 $87 \pm 10 \text{ rpm}$ の速さで1000回転後取り出し5個まとめて0.01/gのケタまで計る。金属粉体のラトラ試験の結果は次式によつて算出される。

$$S = A - B / A \times 100(\%)$$

S: 重量減少率 (%)

A: 試験片の試験前の重量 (g)

B: 試験片の試験後の重量 (g)

- 3) 焼結体寸法変化率 (%): 焼結の際の収縮あるいは膨張による寸法の変化を焼結前の寸法に対する百分率で表したものである。

(実施例3)

濃度28%の塩化ナトリウム溶液10ℓ中に粉末の塩化第一銅を 650g 加えて反応液を調整し、該反応液中にアズマイト鉄粉 1.9Kgを投入して鉄粉表面上に銅微粒子を付着させ目的とする銅被覆鉄粉

有濾液を前記塩化第一鉄溶液として再度使用することにより塩化第一鉄の有効利用をはかることができ、より一層安価な銅被覆鉄粉を収得しうるものである。

特 許 出 願 人 鶴 見 曹 達 株式会社

特 許 出 願 人 三 菱 金 属 株式会社

代 理 人 弁 理 士 幸 田 全 弘

